

SEPARATOR FOR ALKALINE BATTERY

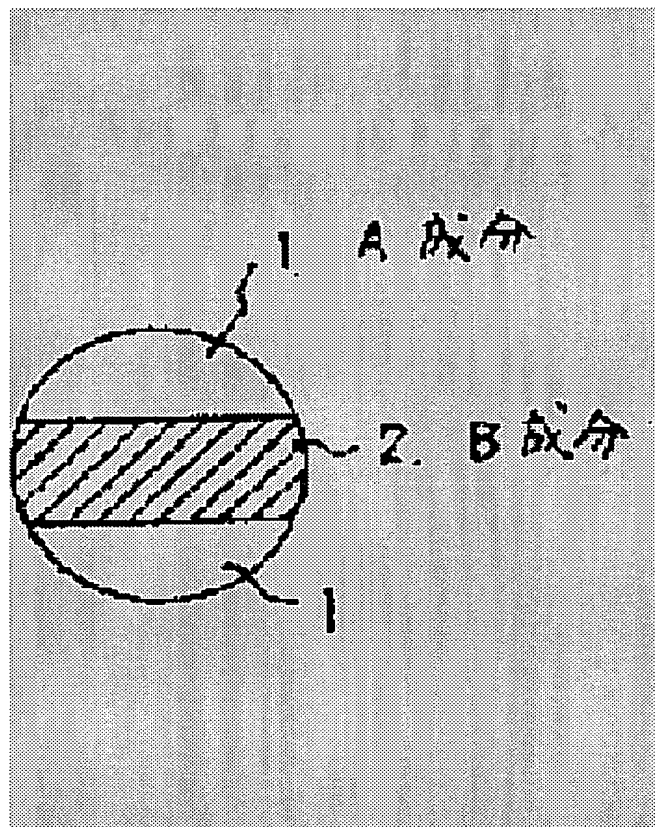
Patent number: JP3257755
Publication date: 1991-11-18
Inventor: SHIGETA KIMINORI; MANO KOJI; KANEKO TOMOMI
Applicant: DAIWABO CREATE KK
Classification:
- International: H01M2/16
- european:
Application number: JP19900057238 19900307
Priority number(s): JP19900057238 19900307

[Report a data error here](#)

Abstract of JP3257755

PURPOSE: To obtain a separator for alkaline battery which has an excellent liquid holding property and an excellent durability by using an unwoven fabric including a specific divisional type complex fiber.

CONSTITUTION: An unwoven fabric including at least 35% or more of divisional type complex fiber which consist of a polyolefin copolymer (A component) 1 of MFR 10-100 and an ethylene vinyl alcohol copolymer (B component) 2 of MFR 20-100 having ethylene content 20-45mol% and the saponification value 98% or more, is used. In the divisional type complex fiber, one side (A component 1) of the A and B components 1 and 2 is divided into at least two parts in the section, they are arranged neighboring the other side component (B component 2), their component units are connected in the length direction continuously, and a part of the whole component units is exposed necessarily on the surface of the fiber. Consequently, the liquid holding property can be given, and the durability can be improved.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-257755

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)11月18日

L
P

7179-4K
7179-4K

2765335

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑥ 発明の名称 アルカリ電池用セパレータ

⑦ 特 願 平2-57238

⑧ 出 願 平2(1990)3月7日

⑨ 発 明 者 重 田 公 紀 兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワボウ・クリエイト株式会社播磨研究所内
⑩ 発 明 者 真 野 耕 治 兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワボウ・クリエイト株式会社播磨研究所内
⑪ 発 明 者 兼 子 智 美 兵庫県加古郡播磨町古宮877番地 ダイワボウ・クリエイト株式会社播磨研究所内
⑫ 出 願 人 ダイワボウ・クリエイト株式会社 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目3番7号

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池用セパレータ

2. 特許請求の範囲

1) MFR10~100のポリオレフィン重合体(A成分)と、MFR20~100エチレン含有量20~45モル%ケン化度98%以上のエチレンビニルアルコール共重合体(B成分)とからなる繊維であり、繊維断面においてA、B両成分のうちの一方の成分が他方の成分の間に介在して少なくとも2個以上に分割されて各々が繊維断面の構成単位となっており、隣接している各構成単位のA、B両成分の一部が繊維表面に露出している分割型複合繊維が少なくとも35%以上含有した不織布からなるアルカリ電池用セパレータ。

2) 上記分割型複合繊維が各構成単位に分割された極細繊維の不織布からなるアルカリ電池用セパレータ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアルカリ電池用のセパレータに関するものである。

(従来の技術)

従来からアルカリ電池用セパレータとして耐久性に優れたポリアミド繊維やポリオレフィン繊維の不織布が広く使用されているが、近年においては電解液との親和性および液保持性の向上を目的としてエチレンビニルアルコール系共重合体成分を具備した繊維が用いられるに至っている。その代表例として特開昭63-39849号公報、同64-81165号公報が挙げられ、前者には耐アルカリ性繊維、例えばポリオレフィン系繊維の表面を、含浸による手段またはシン・サヤ複合繊維を用いることによってエチレンビニルアルコール共重合体樹脂で被覆し、この被覆繊維でもって形成したアルカリ電池用セパレータが記載され、また後者にはエチレンビニルアルコール系共重合体繊維よりなる電池用セパレータ不織布が記載されている。

(発明が解決しようとする課題)

ところがエチレンビニルアルコール系樹脂を含

浸手段により被覆するには大量のエチレンビニルアルコール系樹脂を必要とするばかりでなく被覆工程が繁雑となる。また耐アルカリ性繊維を芯成分としエチレンビニルアルコール共重合体を鞘成分とした複合繊維や後者のエチレンビニルアルコール共重合体の細繊維繊維は、エチレンビニルアルコール共重合体成分のみが電解液と接触することになり、エチレンビニルアルコール共重合体中のビニルアルコールは、一次、二次電池内で室温80℃付近までの電解液中での激しい電池反応に対する耐熱アルカリ性に劣ることから早期に劣化現象が現れ、ビニルアルコールの長所である保液性が低下し、特に充放電を繰り返す二次電池用セパレータとしては長期の保液性が期待できず、耐久性の低下が免れない。

本発明は、ポリオレフィンの耐薬品性とエチレンビニルアルコール共重合体の親水性とを効率よく発揮させ、保液性並びに耐久性に優れたアルカリ電池用のセパレータを提供するものである。

(課題を解決するための手段)

アルコール共重合体は、エチレン含有量が20～45モル%のものが好ましく、エチレン含有量が20モル%未満の場合は紡糸性が悪くなり、45モル%を超えると親水性が低下し保液性が損なわれる。

エチレンビニルアルコール共重合体はエチレンと酢酸ビニルの共重合体をケン化して得ることができ、そのケン化度は紡糸性の点から98%以上であることが望ましい。

なおMFR(メルトフロイト)は、JISK 7210、温度210℃にて測定したものである。

分割型複合繊維はその断面においてA、B成分のうち一方が少なくとも2個以上に分割され、他の成分と隣接して配列されてその各構成単位は長さ方向に連続し全構成単位の一部は必ず繊維表面に現れている。A、B両成分の複合比率は目的に応じて変えることができ、親水性(保液性)の大きいセパレータを欲するときにはB成分の比率を高め、逆に耐久性をより良くするにはA成分の比率を大きくするとよい。両成分の割合には特に限定を要するものではないが、紡糸工程における紡糸

本発明は不織布タイプのアリカリ電池用セパレータであって、MFR 10～100のポリオレフィン重合体(A成分)と、MFR 20～100エチレン含有量20～45モル%ケン化度98%以上のエチレンビニルアルコール共重合体(B成分)とからなる繊維であり、繊維断面においてA、B両成分のうち一方の成分が他方の成分の間に介在して少なくとも2個以上に分割されて各々が繊維断面の構成単位となっており、隣接している各構成単位の一部が繊維表面に露出している分割型複合繊維が少なくとも35%以上含有して不織布が構成されている。

上記分割型複合繊維を分割することなくその使用した場合には保液性とともにより耐久性に優れたセパレータが得られ、分割して微細繊維化された繊維で形成されたセパレータは殊に保液性が優れたものとなる。

上記A成分として用いるポリオレフィン重合体としては、ポリプロピレン、ポリエチレンが挙げられる。またB成分として用いるエチレンビニル

作業性や電解液に対する親和性を考慮すると、A成分：B成分は35：65～65：35程度が好ましい。

第1～5図は分割型複合繊維の代表的な断面形状を示している。

上記分割型複合繊維単独で不織布となしても、また他の熱可塑性繊維を混合して不織布となしてもよいが、十分な親水性を確保するため不織布を構成する繊維のうちエチレンビニルアルコール共重合体成分が占める表面積は20%以上であることが肝要である。

不織布はカード法、クロスレイヤー法、ランダムウェバー法、スパンボンド法、湿式抄造法、乾熱または湿熱接着法、ニードルパンチ法など公知の方法によって製造することができる。

また上記分割型複合繊維を分割する方法としては、高圧水流法、ニードルパンチ法、超音波法、湿式叩解法などを適用すればよい。

(作用)

分割型複合繊維におけるA成分は電解液のアリカリや電解酸素にも侵されず、セパレータとして

の機能を持続させる。そしてB成分のうちのビニルアルコール部分は電解液との親和性を良くしてセバレータに保液性を付与し、エチレン部分は親水性を示し耐久性向上に寄与する。

(実施例)

実施例1 MFR(測定温度230℃)が40の結晶性ポリプロピレンをA成分とし、エチレン含有量が38モル%、MFRが40のエチレンビニルアルコール共重合体(ケン化度99.6%)をB成分として複合紡糸機を用い、紡糸温度250℃で熔融紡糸し、得られた未延伸糸を150℃で4.8倍に延伸して単繊維繊度が2.3デニールの第5図に示すとき分割型複合繊維を得た。図中(1)はA成分、(2)はB成分であり、両成分の容積比率は50:50である。

この分割型複合繊維に油剤処理、捲縮付与処理および熱処理を施して51mmの繊維長に切断した。この切断繊維単独でクロスレイヤー法により目付75g/m²のウェブを作成し、まず該ウェブに噴霧器でもって水分付与率100%の状態に水を付与し、

接着し、ポリエチレンが未だ軟化状態にある間にカレンダーロール処理を行って厚さ0.21mmの不織布となし、切断してセバレータとなした。

比較例1 実施例1のA成分を芯としB成分を鞘とした芯鞘型複合繊維(両成分の容積比率50:50、単繊維繊度2.3デニール、繊維長51mm)を単独で使用してクロスレイヤー法により目付75g/m²のウェブを作成し、このウェブを実施例1と同様の方法で加工してセバレータとなした。

比較例2 上記比較例1で使用了芯鞘型複合繊維60部に対し実施例2で使用了熱接着性複合繊維を40部の割合で混合して目付78g/m²のウェブとなし、その後は実施例2と同様の方法で加工してセバレータとなした。

上記実施例1~3と比較例1、2のそれぞれのセバレータの実験比較結果を次表に示す。

次いで180℃の熱カレンダーロールを通して繊維中のエチレンビニルアルコール共重合体をゲル化しながら圧着させて厚さ0.20mmの不織布となし、しかるのち切断してアルカリ電池用セバレータとなした。

実施例2 上記実施例1の手法によりえられたウェブを高圧水漉法によって繊維の分割処理(分割後の繊度平均0.14デニール)および絡合処理を行い、乾燥並びにカレンダーロール処理をして厚さ0.21mmの不織布となし、切断してセバレータとなした。

実施例3 実施例1で使用了分割型複合繊維60部に対し、ポリプロピレンが芯成分で高密度ポリエチレンが鞘成分の熱接着性複合繊維(芯鞘の容積比率50:50、繊度1.5デニール、繊維長45mm)を40部の割合で混合し、この混合繊維で目付76g/m²のウェブを作成した。そしてこのウェブを熱風加工機でもって高密度ポリエチレンの融点以上ポリプロピレンおよびエチレンビニルアルコール共重合体の融点以下の温度で加熱して繊維間を熱

第1表

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
目付 (g/m ²)		75	75	76	75	78
厚み (mm)		0.20	0.21	0.21	0.21	0.22
電解液吸収速度 (30分後 mm)		95	110	85	90	85
初期の電解液保液率 (%)		296	361	279	308	280
耐アルカリ性試験	アルカリ処理後の減量率 (%)	0.4	0.6	0.3	0.9	0.7
	アルカリ処理後の電解液保液率 (%)	282	334	268	270	253
	アルカリ処理後の保液性の低下率 (%)	4.7	7.5	3.9	12.3	9.6
耐酸化性試験	酸化処理後の減量率 (%)	1.1	1.2	0.8	1.7	1.4
	酸化処理後の電解液保液率 (%)	264	309	257	242	221
	酸化処理後の保液性の低下率 (%)	10.8	14.4	7.9	21.4	21.1

以下余白

以下余白

なお前表における試験方法は次の通りである。

電解液吸収速度（親水性）

各試料の長さ方向から2.5 × 18cmの試験片を3枚採取し、40±5℃のもとに予備乾燥を行い、公定水分率以下にしたのち試料を標準温室度状態の試験室に放置し、その後試料を1時間以上の間隔で計量し、その前後の質量差が後の質量の0.1%以内になった状態（この状態を水分平衡状態という）とする。次に試験片を20±2℃における比重1.30（20℃）の苛性カリ（KOH）溶液を入れた水槽上に所定高さの水平棒を設置し、各試料をこの水平棒にその下端を揃えてピンで止めて各試料を垂れ下げ、水平棒を降下して各試験片の下端が5cmだけ液中に漬かった状態となし、30分間後に毛細管現象によりKOH溶液が上昇した高さを測定した。

電解液保持率（保液性）

各試料から10cm × 10cmの大きさの試験片を3枚採取し、水分平衡状態となしたときの重量を（W₀g）測定する。次に上記KOH溶液中に試験片を

広げて浸漬し、1時間以上放置したのち液中から取り出して試験片の一つの角をクリップして吊り下げ、10分後に重量（W₁g）を測定し、次の式により初期の電解液保液率（%）を算出した。

$$\text{電解液保液率}(\%) = (W - W_1) / W \times 100$$

耐アルカリ性試験

各試料から10cm × 10cmの大きさの試験片を3枚採取して水分平衡状態となし、そのときの重量を（W₀g）測定したのち電解液に相当する30%濃度のKOH溶液浸漬して80±2℃の雰囲気中で7日間保存する。その後取り出した試料を中和点に達するまで水洗乾燥し、再び水分平衡状態となした時の重量（W₁g）を測定し、次の式により先ずアルカリ処理後の減量率（%）を求めた。

$$\text{アルカリ処理後の減量率}(\%) = (W - W_1) / W \times 100$$

次いでこのアルカリ処理後の試料を用いて前記電解液保持率の測定法と同様の方法でもつてアルカリ処理後の電解液保持率（%）を求め、しかるのち次式によって保液性の低下率（%）を算出した。

$$\text{保液性の低下率}(\%) = (A - B) / A \times 100$$

: Aは初期電解液保液率（%）

: Bはアルカリ処理後の電解液保液率（%）

耐酸化性試験

各試料から10cm × 10cmの大きさの試験片を3枚採取して水分平衡状態となし、そのときの重量を（W₀g）測定したのち5%KMnO₄溶液250ccに30%濃度のKOH溶液を50cc加えた混合溶液中に浸漬して50±2℃の雰囲気中1時間放置する。その後取り出した試料を中和点に達するまで水洗乾燥し、再び水分平衡となした状態時の重量（W₁g）を測定し、次の式により先ず酸化^A処理後の減量率（%）を求めた。

$$\text{酸化処理後の減量率}(\%) = (W - W_1) / W \times 100$$

次いでこの酸化^A処理後の試料を用いて前記電解液保持率の測定法と同様の方法でもつて酸化^A処理後の電解液保持率（%）を求め、しかるのち次式によって保液性の低下率（%）を算出した。

$$\text{保液性の低下率}(\%) = (A - B) / A \times 100$$

: Aは初期電解液保液率（%）

: Bは酸化^A処理後の電解液保液率（%）

（発明の効果）

このように本発明によるアルカリ電池用セバレータ即ち、MFR10~100のポリオレフィン重合体（A成分）と、MFR20~100エチレン含有量20~45モル%ケン化度98%以上のエチレンビニルアルコール共重合体（B成分）とからなる繊維であり、繊維断面においてA、B両成分のうちの一方の成分が他方の成分の間に介在して少なくとも2個以上に分割されて各々が繊維断面の構成単位となっており、隣接している各構成単位の一部が繊維表面に露出している分割型複合繊維が少なくとも35%以上含有した不織布からなるアルカリ電池用セバレータは、A成分とB成分がともに電解液と接触させることができ、保液性および耐久性のバランスが良好となる。また殊に上記分割型複合繊維が各構成単位に分割された極細繊維の不織布からなるセバレータは、エチレンビニルアルコール成分中のビニルアルコール成分による保液性とポリオレフィン重合体による耐久性が効果的に

作用し、保液性が著しく向上しているにも拘らず保液性の低下率が比較的少なく、良好な電池セパレータとなる。

4. 図面の簡単な説明

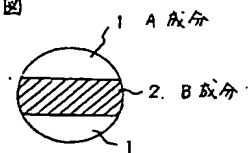
第1図～第5図は本発明で適用される分割型複合繊維のA、B成分の構成単位の配置例を示したそれぞれ繊維断面拡大図である。

(1) はA成分 (2) はB成分

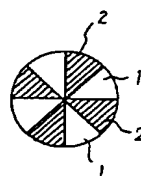
特許出願人

ダイワボウ・クリエイト株式会社

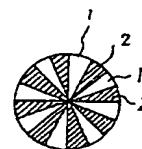
第1図



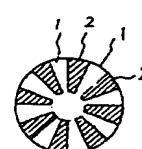
第2図



第3図



第4図



第5図